

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01153529 A**

(43) Date of publication of application: **15.06.89**

(51) Int. Cl.

**C01G 23/00**  
**C09C 1/36**  
**C09C 1/36**  
**C09C 1/36**

(21) Application number: **62312354**

(22) Date of filing: **11.12.87**

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(72) Inventor: **SAKAMOTO FUKASHI**  
**TSUCHIDA YUKIHIRO**  
**SHIMAKAWA HAJIME**

**(54) ULTRAFINE PARTICLE OF TITANIUM OXIDE  
HAVING MODIFIED SURFACE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable improvement in dispersibility of ultrafine particles of titanium oxide into organic solvents and resins, by treating ultrafine particles of amorphous spherical titanium oxide with an organotitanium compound, anionic surfactant or organosilicon compound.

CONSTITUTION: Ultrafine particles of amorphous spherical titanium which is subjected to surface modification with one or more selected from an organotitanium compound, anionic surfactant and an organosilicon compound and has 100W1,000Å

average particle diameter and 50W200m<sup>2</sup>/g specific surface area. An organotitanium compound (titanium coupling agent) containing -Ti-O- bond can be used as the organotitanium compound. The amount thereof used is preferably 5W20wt.% based on raw material titanium oxide (dried weight). An alkali salt of fatty acid is used as the anionic surfactant and the amount thereof used is preferably 5W20wt.% based on the raw material titanium oxide (dried weight). A silane coupling agent such as organosilicon compound having hydrolyzable group bonded to silicon atom may be cited as the organosilicon compound and the amount thereof used is preferably 5W40wt.%.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-153529

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 01 G 23/00  
C 09 C 1/36

識別記号

CMC  
CME  
PAW

庁内整理番号

Z-7202-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)6月15日

A-7038-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 表面改質された酸化チタン超微粒子

⑯ 特 願 昭62-312354

⑰ 出 願 昭62(1987)12月11日

⑱ 発 明 者 坂 本 不 可 止 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 土 田 幸 宏 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 島 川 一 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

表面改質された酸化チタン超微粒子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 有機チタン化合物、アニオン系界面活性剤及び有機珪素化合物よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の化合物で表面改質された平均粒径100~1000Å及び比表面積50~200 ml/gである非晶性球状酸化チタン超微粒子。

(2) 有機チタン化合物が-Ti-O-結合を有する有機チタン化合物である特許請求の範囲第1項記載の超微粒子。

(3) アニオン系界面活性剤が脂肪酸アルカリ塩である特許請求の範囲第1項記載の超微粒子。

(4) 有機珪素化合物が珪素原子に加水分解基が結合している有機珪素化合物である特許請求の範囲第1項記載の超微粒子。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、表面改質された酸化チタン超微粒子

に関し、さらに詳しくは紫外線劣化防止剤、紫外線遮蔽シート及びフィルム、日焼け防止用塗料等に有用な表面改質された酸化チタン超微粒子に関する。

〔従来技術及び発明が解決しようとする問題点〕

酸化チタンは、耐候性に優れ、しかも高い隠蔽力を有しているため、化粧品、塗料等の分野において広く用いられている。しかしながら、酸化チタン微粒子は、有機溶媒に分散しないという問題がある。そのため今後、幅広い用途展開を図るには表面改質して有機溶媒や樹脂に容易に分散する酸化チタンが要求される。

表面改質法としては、①アミノ基を有するシランカップリング剤（例えばアミノアルコキシシラン、ポリエチレンイミン含有シラン等）で結晶性粒状酸化チタンを処理した後、疎水化剤（例えばシラザン、低級アルキルアルコキシシラン、シリコンオイル、水素化シリコンオイル等）で処理する方法（特開昭58-184505号公報）及び②結晶性粒状酸化チタンをヒドロキシルアミ

ン又はシクロイミンで処理した後、上記のような疎水化剤で処理する方法（特開昭59-137305号公報等）が提案されている。

しかしながら、上記のような従来の表面改質法は、近年開発された非晶性で球状の酸化チタン超微粒子（特開昭61-201604号公報）には不適当であって、十分な改質効果が得られないことがわかった。

そこで、本発明者らは、有機溶媒や樹脂への分散性が高く、しかも高い比表面積を有する非晶性かつ球状の超微粒子状酸化チタンを開発すべく、鋭意研究を重ねた。

〔問題点を解決するための手段〕

その結果、高い比表面積を有する球状非晶性酸化チタン超微粒子を原料として、これを特定の表面改質剤で処理したものが、上記の目的とする物性を備えたものであることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち本発明は、有機チタン化合物、アニオン系界面活性剤及び有機珪素化合物よりなる群か

ら選ばれた一種又は二種以上の化合物で表面改質された平均粒径100～1000Å及び比表面積50～200ml/gである非晶性球状酸化チタン超微粒子を提供するものである。

本発明における表面改質された酸化チタン超微粒子は、非晶性かつ球状であり、平均粒径100～1000Å及び比表面積50～200ml/gを有する。このような表面改質酸化チタン超微粒子は、上記と同じかあるいは若干比表面積の大きい非晶性で球状の酸化チタン超微粒子を原料として、これを上記の表面改質剤で表面処理することによって得られる。ここで、表面改質すべき酸化チタン超微粒子は、各種の方法で製造することができるが、好ましくは例えば特開昭61-201604号公報に開示されている方法によって製造することができる。すなわち、表面改質前の酸化チタンは、揮発性チタン化合物（例えばチタンテトライソプロポキシド）を気化又は霧化させた後、加熱下に分解して酸化チタン超微粒子とし、分解後直ちに前記酸化チタン超微粒子が再び合体しない温

度まで冷却することによって製造されたものが充當される。

本発明の表面改質酸化チタン超微粒子は、上記のような非晶性球状酸化チタン超微粒子を有機チタン化合物、アニオン系界面活性剤及び有機珪素化合物よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の化合物を表面改質剤として用いて、表面処理したものである。

ここで、有機チタン化合物としては、チタンカップリング剤、例えば-Ti-O-結合を有する有機チタン化合物、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシア

セテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチルーアミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等があげられる。

有機チタン化合物を使用する場合には、通常、原料酸化チタン（乾燥時重量）の5重量%以上、好ましくは5～20重量%の割合で使用する。有機チタン化合物の使用量が少なすぎると、疎水化（親油化）の効果が現れず、逆に、あまり多くしても効果が飽和するので経済的でない。

有機チタン化合物で酸化チタンを表面改質するには、有機チタン化合物を該化合物1に対して重量比で0.5～50の有機溶媒に溶解させた後、室

温で酸化チタンと上記割合になるように混合し、5～60分攪拌し、粉状乃至スラリー状の処理酸化チタンを得、これを室温～110℃で3～24時間乾燥すればよい。ここで、有機溶剤としては、ヘキサン、アセトン、エタノール、トルエン等を使用することができる。

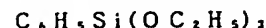
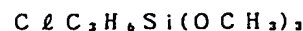
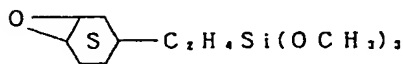
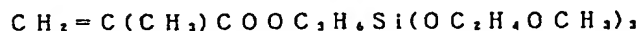
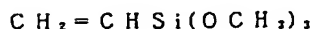
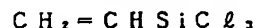
本発明において用いるアニオン系界面活性剤は、脂肪酸アルカリ塩が好適である。ここで脂肪酸としては、直鎖あるいは分枝鎖を有してよく、一塩基酸あるいは二塩基酸以上の多塩基酸であってもよい。アニオン系界面活性剤としては、直鎖脂肪酸アルカリ塩が好ましく、具体的には例えばラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等があげられる。

アニオン系界面活性剤を使用する場合には、これを通常、原料酸化チタン（乾燥時重量）の5重量%以上、好ましくは5～20重量%の割合で使用する。この使用量があまり少ないと、疎水化（親油化）の効果が現れず、逆に、あまり多くし

ても効果が飽和するので経済的でない。

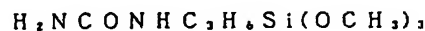
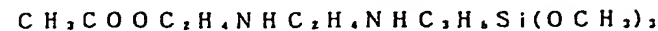
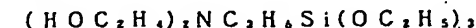
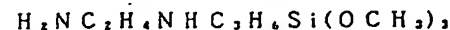
アニオン系界面活性剤を用いて表面改質する場合には、該界面活性剤1に対して重量比で0.5～50の水に溶解し、10～120分攪拌した後、酸化チタンを上記の割合になるように混合して、粉状乃至スラリー状の処理酸化チタンを得、これを室温～110℃で3～24時間乾燥すればよい。また、スラリー状の処理酸化チタンについては、吸引濾過し、酸化チタン1に対して重量比で5～50の水で洗浄し、室温～110℃で3～24時間乾燥すればよい。

本発明において用いる有機珪素化合物としては、シランカップリング剤、例えば珪素原子に結合している加水分解基を有する有機珪素化合物があげられる。ここで、加水分解基としては、例えば塩素、アルコキシ基あるいはアルカノイル基がある。本発明に使用しうる有機珪素化合物の具体例として、下記の化合物があげられる。



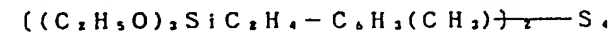
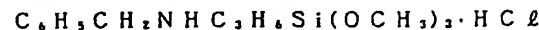
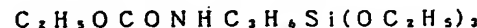
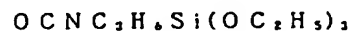
アミノアルキルシリコン水溶液

潤滑剤変性アミノシラン



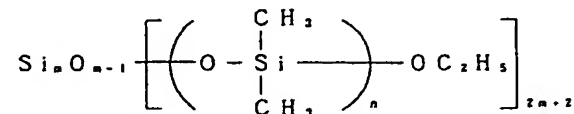
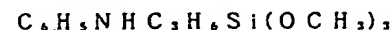
カチオン不飽和シラン

重合体シラン



ポリアルキレンオキシドシラン

帯電防止性シラン



有機珪素化合物を使用する場合には、これを通常、原料酸化チタン（乾燥時重量）の5重量%以上、好ましくは5～40重量%添加する。この添加量があまり少ないと、疎水化（親油化）効果が達成されず、あまり多すぎても、効果が飽和されるので、経済的でない。

上記のような有機珪素化合物で表面改質する場合には、有機チタン化合物を用いる場合と同様に操作すればよい。

有機チタン化合物、アニオン系界面活性剤あるいは有機珪素化合物を単独で使用する場合について上記に如くであるが、これらの二種以上を用いて酸化チタンを表面改質することもある。二種以上を用いて表面改質処理を行う場合は、上記の単独の場合の操作に準じて操作すればよい。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

200 ml のビーカーにビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート 1.4 g を入れ、ヘキサン 35 ml に溶解させた。この溶液に、平均粒径 200 Å 及び比表面積 130 m<sup>2</sup>/g の球状非晶性酸化チタン（未表面改質）7 g（乾燥基準）を添加し、室温で 10 分間攪拌した。スラリー状となったので、そのスラリーをガラス

を滴下する。メタノールが加えられるにしたがって水面に浮いていた試料粉末は濡れて水中に分散していく。浮いている試料がなくなり、完全に濡れてしまった時点のメタノールの添加量を読む。測定値を a ml とすると、親油化度は次式で定義される。

$$\text{親油化度} = \frac{a}{50 + a} \times 100 \quad (\%)$$

従って、親油化度の値が大きい程、高濃度のメタノール水溶液にならないと濡れないことから親油化度が高いことになる。

#### 実施例 2

ヘキサンを 7 ml とし、乾燥工程と粉碎工程を省いた以外は、実施例 1 と同様にして表面改質酸化チタンを得た。その親油化度は 51 % であり、トルエン中に放置しても、粒子は沈殿しなかった。

#### 実施例 3

200 ml のビーカーにイオン交換水 70 ml を入れ、次いで実施例 1 で用いた酸化チタン 7 g を攪

拌に移し、110℃で3時間空気中で乾燥させた。乾燥後、塊となった酸化チタンを磁製乳鉢で粉碎し、粉状とした。得られた表面改質酸化チタンを後述する親油化度評価法で評価したところ、親油化度 52 % であり、トルエン中に放置しても、粒子は沈殿しなかった。改質後の酸化チタンの平均粒径は 200 Å、比表面積は 90 m<sup>2</sup>/g であった。

この実験において、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート（改質剤）の添加量を種々に変えて同じ酸化チタンを処理し、得られた表面改質酸化チタンの親油化度を測定し、改質剤の添加量と親油化度の関係を第 1 図に示す。

#### 親油化度評価試験

100 ml のビーカーに蒸留水 50 ml を入れ、さらに評価しようとする親油性微粉末試料を 0.2 g 入れる。試料が十分に親油性であれば、試料は完全に水面に浮いている。この試料の浮いている水に小さなマグネティックスターラーで攪拌しながら先端を水中に入れたビュレットからメタノール

拌機で攪拌して分散させた。続いて、ラウリン酸ナトリウム 1.4 g を添加し、室温で 30 分間攪拌した。次に、吸引濾過し、水洗（イオン交換水 70 ml、室温）した後、110℃で3時間乾燥した。乾燥物を粉碎して表面改質酸化チタンを得た。その親油化度は 59 % で、放置後、粒子は沈殿した。

#### 実施例 4

200 ml のビーカーにイオン交換水 4 ml を入れ、次いで、ラウリン酸ナトリウム 0.185 g を加えて溶解させた。さらに、実施例 1 で用いた酸化チタン 4 g を加え、10 分間攪拌して粉状の処理酸化チタンを得た。次に、110℃、3 時間空気中で乾燥して表面改質酸化チタンを得た。その親油化度は 35 % であった。この表面改質酸化チタンの平均粒径は 200 Å、比表面積は 95 m<sup>2</sup>/g であった。

#### 実施例 5

吸引濾過及び水洗をせずに、蒸発乾固した以外は、実施例 3 と同様にして表面改質酸化チタンを得た。その親油化度は 58 % であった。

#### 実施例 6

200 ml のビーカーに得た 35 ml を入れ、ビニルトリエトキシシラン 2.8 g を添加し、溶解させた。その溶液に実施例 1 で用いた酸化チタンを添加し、室温で 10 分間攪拌し、その後、実施例 1 と同様に処理した。その親油化度は 27 % であった。またこの表面改質酸化チタンの平均粒径は 200 Å、比表面積は 80 m<sup>2</sup>/g であった。

#### 比較例 1

ラウリン酸ナトリウムの代わりに、非イオン系界面活性剤であるモノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン 1.4 g を用いた以外は、実施例 3 と同様に操作し、表面改質酸化チタンを得た。その親油化度は 0 % であった。またこの表面改質酸化チタンの平均粒径は 200 Å、比表面積は 110 m<sup>2</sup>/g であった。

#### 応用例 1

ポリスチレン 90 重量部に対して、実施例 1 で得られた表面改質された球状非晶性酸化チタン超微粒子 10 重量部を添加し、ミニマックス成形機

で 250 °C で 10 × 40 mm の試験片を作成した。

さらに、この試験片をプレス成形機で 250 °C で厚さ 200 μm のシート状試験片とした。この試験片の 500 nm での吸光度は 0.30 であった。

#### 比較例 2

表面改質された球状非晶性酸化チタン超微粒子の代わりに、未処理の球状非晶性酸化チタン超微粒子を用いた以外は、応用例 1 と同様にして試験片を作成し、500 nm での吸光度を測定したところ、吸光度は 0.40 であり、応用例 1 に比べて透明性が低下していた。

#### 比較例 3

酸化チタンとしてアナターゼ型及びルチル型の混合した結晶性米粒状酸化チタン（デグッサ社の P-25）を用い、これをビス（ジオクチルパイロホスフェート）、オキシアセテートチタネートで実施例 1 と同様にして処理して表面改質された酸化チタンを製造した。このように製造した表面改質粒状酸化チタンを用いた以外は、応用例 1 と同様にして試験片を作成し、吸光度を測定したところ、0.50 であり、試験片は白濁していた。

ろ、0.50 であり、試験片は白濁していた。

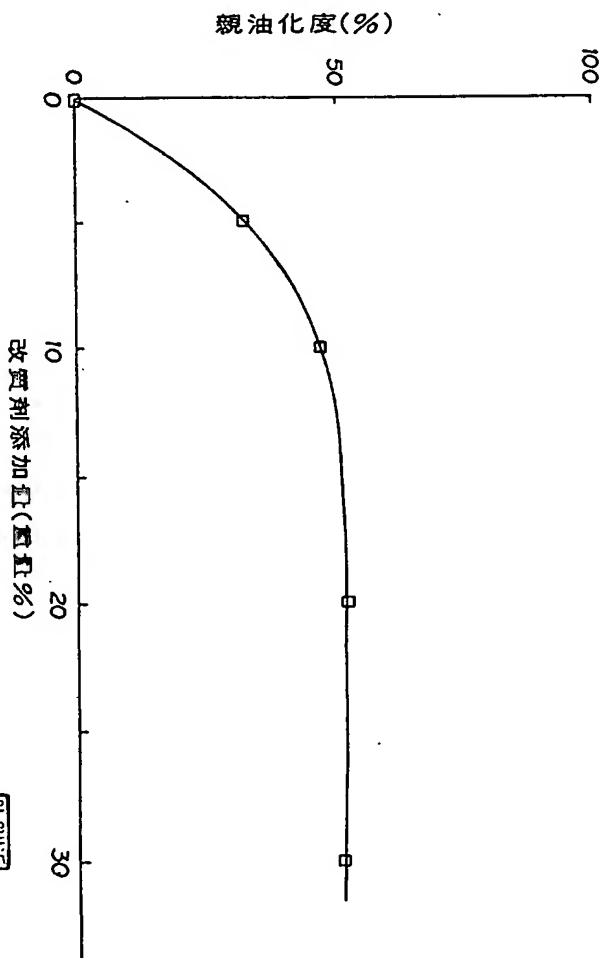
#### （発明の効果）

本発明の表面改質酸化チタン超微粒子は、非晶性、球状であり、高い比表面積を有し、高い表面疎水性を有する。すなわち、本発明によれば、有機溶媒や樹脂への分散性が著しく向上した表面改質酸化チタン超微粒子が提供される。

したがって、本発明の表面改質酸化チタン超微粒子は、紫外線遮蔽プラスチックシート及びフィルム、自動車等用の日焼け防止塗料等に優れた紫外線劣化防止剤として有効な利用が期待される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 における改質剤の添加量と表面改質酸化チタンの親油化度との関係を示すグラフである。



第 1 図

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 大谷 保

